

(C) WPI/Derwent

AN - 1999-474125 [40]

AP - JP19980005401 19980114

CPY - MITU

DC - A23 A92

FS - CPI

IC - C08G63/183 ; C08G63/78 ; C08G63/88

MC - A02-A00A A04-G01B A05-E04A A05-E04B A05-F01B2 A07-A04D A07-A04E  
A10-D05 A11-B12A A12-P06A A12-S06 A12-S07

PA - (MITU ) MITSUBISHI CHEM CORP

PN - JP11199660 A 19990727 DW199940 C08G63/183 008pp

PR - JP19980005401 19980114

XA - C1999-139624

XIC - C08G-063/183 ; C08G-063/78 ; C08G-063/88

AB - JP11199660 NOVELTY - The polyethylene terephthalate (PET) obtained by liquid phase, solid phase polycondensation is treated with polyethylene resin, polypropylene resin, and polyamide resin to form modified PET. The PET has 0.60-1.20 dl/g intrinsic viscosity, 5 ppm acetaldehyde, 0.5 wt.% of cyclic trimer type PET oligomer.

- DETAILED DESCRIPTION - Terephthalic acid, ethylene glycol are esterified to form PET. The melt solution of the PET is subjected to liquid phase polycondensation in presence of catalyst and further subjected to solid phase polycondensation for 4 hours at 180 deg. C in an inert atmosphere. Water vapor content gas deactivates the catalyst at 60 deg. C for 30 minutes or more. To the PET, polyethylene resin, polypropylene resin or polyamide resin were added. The modified PET with intrinsic viscosity of 0.0030 dl/g or less is subjected to resolid phase polycondensation for 10 hours at 210 deg. C. The polyethylene terephthalate obtained finally has intrinsic viscosity of 0.60- 1.20 dl/g, 5 ppm acetaldehyde, 0.5 wt.% of cyclic trimer type PET oligomer. The haze value of PET board of 5 mm thickness obtained by injection molding of the PET at 280 deg. C is 15% or less. The crystallization temperature measured by difference scanning calorimetry (DSC) is 155-172 deg. C.

- USE - For bottle, film and sheet formation.

- ADVANTAGE - The formation of stain in a metallic mold at the time of molding is minimized as the amount of cyclic oligomer present in the modified PET is very less. Unpleasant smell in the molded articles such as bottles is minimized due to less amount of acetaldehyde content in the resin. The molded articles has very good transparency.

- (Dwg.0/0)

IW - MANUFACTURE MODIFIED POLYETHYLENE TEREPHTHALATE RESIN BOTTLE FILM  
SHEET FORMATION ESTERIFICATION TEREPHTHALIC ACID ETHYLENE GLYCOL  
SUBJECT LIQUID SOLID PHASE CONDENSATION

IKW - MANUFACTURE MODIFIED POLYETHYLENE TEREPHTHALATE RESIN BOTTLE FILM  
SHEET FORMATION ESTERIFICATION TEREPHTHALIC ACID ETHYLENE GLYCOL  
SUBJECT LIQUID SOLID PHASE CONDENSATION

NC - 001

OPD - 1998-01-14

ORD - 1999-07-27

PAW - (MITU ) MITSUBISHI CHEM CORP

TI - Manufacture of modified polyethylene terephthalate resin for bottle,  
film, sheet formation - involves esterifying terephthalic acid,  
ethylene glycol and subjecting to liquid, solid phase condensation

A01 - [001] 018 ; R00822 G1025 G0997 D01 D11 D10 D50 D82 F28 F26 ; R00702  
G1343 G1310 G4024 D01 D19 D18 D31 D50 D60 D76 D88 F37 F35 E00 E21 ;

(C) WPI/Derwent

H0022 H0011 ; P0884 P1978 P0839 H0293 F41 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50  
D63 D90 E21 E00 ; L9999 L2528 L2506 ; K9723 ; S9999 S1285-R ;  
S9999 S1581 ; S9999 S1434 ; S9999 S1387  
- [002] 018 ; ND01 ; K9745-R ; B9999 B4397 B4240 ; N9999 N6484-R  
N6440 ; B9999 B5607 B5572 ; B9999 B3554-R ; B9999 B4499 B4466 ;  
B9999 B4535 ; B9999 B3690-R ; Q9999 Q8435 Q8399 Q8366  
- [003] 018 ; R01711 D00 D60 H- O- 6A P- 5A ; C999 C000-R ; C999 C306  
- [004] 018 ; D00 F20 Ge 4A ; C999 C000-R ; C999 C306  
A02 - [001] 018 ; R00964 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D83 ;  
H0000 ; H0011-R ; S9999 S1285-R ; S9999 S1581 ; S9999 S1434 ;  
S9999 S1387 ; P1150 ; P1343  
- [002] 018 ; S9999 S1285-R ; S9999 S1581 ; S9999 S1434 ; S9999  
S1387 ; P0635-R.F70 D01  
- [003] 018 ; ND01 ; K9745-R ; B9999 B4397 B4240 ; N9999 N6484-R  
N6440 ; B9999 B5607 B5572 ; B9999 B3554-R ; B9999 B4499 B4466 ;  
B9999 B4535 ; B9999 B3690-R ; Q9999 Q8435 Q8399 Q8366

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-199660

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月27日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 8 G 63/183  
63/78  
63/88

識別記号

F I  
C 0 8 G 63/183  
63/78  
63/88

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-5401

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月14日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 中村 隆

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株  
式会社四日市事業所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 改質ポリエチレンテレフタレート樹脂の製造方法

(55) 【要約】 (修正有)

【課題】 機械的強度、透明性に優れ、結晶化速度が必要に応じて速く、アセトアルデヒドの少ない成形品を得ることができ、且つ金型汚れが発生しにくい改質ポリエチレンテレフタレート樹脂の製造方法の提供。

【解決手段】 a) テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体と、エチレングリコール又はそのエステル形成性誘導体とのエステル化工程、次いで、b) 液相溶融重縮合工程、c) 固相重縮合工程、d) 触媒を失活させる水蒸気処理工程、e) 結晶化速度制御工程とを含むことを特徴とする、改質ポリエチレンテレフタレート樹脂の製造方法

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体と、エチレングリコール又はそのエステル形成性誘導体とをエステル化反応させるエステル化工程、  
b) 上記工程a) で得られたエステル化物を重縮合触媒の存在下で熔融重縮合させる液相重縮合工程、  
c) 上記工程b) で得られた重縮合反応物を不活性雰囲気下で180℃以上融点以下の温度で4時間以上加熱する固相重縮合工程、  
d) 上記工程c) で得られた重縮合反応物を60℃以上の水蒸気又は水蒸気含有ガスに30分以上接触させてポリエチレンテレフタレート中に含まれる重縮合触媒を失活させる水蒸気処理工程、  
e) 上記工程a) ないしd) 及びそれ以降の工程の任意の段階で工程生成物にポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂及びポリアミド樹脂から選択された少なくとも一種の樹脂を接触させる結晶化速度制御工程  
とを含むことを特徴とする、極限粘度が0.60dl/g以上1.20dl/g以下、アセトアルデヒド含有量が10重量ppm以下、ポリエチレンテレフタレートのオリゴマーの一種である環状三量体の含有量が0.5重量%以下、且つ窒素ガス流通下210℃で10時間の再固相重縮合を行ったときの固有粘度上昇速度が0.0030dl/g 時間以下であるポリエチレンテレフタレート樹脂であって、該ポリエチレンテレフタレートを280℃の成形温度で射出成形して得られた成形板の5mm厚み部分のヘーズが15%以下、且つDSCで測定した成形板の切片のT<sub>g1</sub>が155℃以上172℃以下である改質ポリエチレンテレフタレート樹脂の製造方法。

【請求項2】 上記工程d) の代わりに、d') 工程c) で得られた重縮合反応物を40℃以上の水に10分以上浸漬させてポリエチレンテレフタレート中に含まれる重縮合触媒を失活させる水処理工程を用いる請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 工程e) で工程生成物に接触させる樹脂がポリエチレン樹脂である請求項1又は2に記載の製造方法。

【請求項4】 20℃以上でポリエチレン樹脂に接触させた水蒸気又は水蒸気含有ガスを、必要に応じて60℃以上に加熱して工程d) に導入する請求項1に記載の製造方法。

【請求項5】 20℃以上でポリエチレン樹脂に接触させた水を、必要に応じて40℃以上に加熱して工程d') に導入する請求項2に記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、改質ポリエチレンテレフタレート樹脂の製造方法に関する。詳しくは、ポリエチレンテレフタレート樹脂の製造工程の少なくとも一つの工程において工程生成物を他の結晶性樹脂と接触

させることにより改質ポリエチレンテレフタレート樹脂を製造する方法に関する。本発明により製造された改質ポリエチレンテレフタレート樹脂は機械的強度、透明性に優れ、結晶化速度が必要に応じて速く、アセトアルデヒドの少ない成形品を得ることができ、且つ金型汚れが発生しにくいのでボトル、フィルム、シート形成等に好適である。

## 【0002】

【従来の技術】果汁飲料、ミネラルウォーター、お茶等の熱充填を必要とする飲料用の耐熱ボトルは口栓部の変形による液漏れ防止のため口栓部を結晶化する方法が採られる。この場合、成形ボトルの透明性に優れた結晶性の遅い樹脂ではボトル口栓部の結晶性も低いいため結晶化の生産性が低く、結晶性が高いとボトル透明性が損なわれる裏腹の関係にある。従って、成形ボトルの透明性に優れ且つ口栓部の結晶化の生産性の高い高度にバランスされた品質のボトルを製造することは困難であった。ポリエチレンテレフタレートの副生成成分であるアセトアルデヒドは成形ボトル中の飲料等の味覚や臭いに影響を与え飲料等の商品価値を損なうため、固相重縮合工程においてポリエチレンテレフタレート樹脂中のアセトアルデヒド含量を極力低くするための条件が設定されるが、ボトル成形時に再び副生するため成形ボトル中のアセトアルデヒド含量を少なくするには一定の限界があった。ボトル胴部を延伸熱固定するためブロー金型を120～180℃に加熱するボトル成形方法がとられているが、そのため環状三量体を主とするオリゴマーが発生しブロー金型表面に付着して金型汚れを起こす。結果として成形ボトルの表面荒れや白化の原因になり商品価値を失わせる。その対策として頻繁に金型掃除を行う必要があり、生産性が低下する問題があった。このため、ポリエチレンテレフタレート樹脂を水処理するとか或いはポリエチレン樹脂又はポリプロピレン樹脂と接触させることにより改質ポリエチレンテレフタレート樹脂を製造する方法が従来からいろいろと提案されている(特開昭62-131055号、特開平3-47830号各公報等)。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の方法はいずれも上記問題点を全て解決するものではない。本発明は、機械的強度、透明性に優れ、結晶化速度が必要に応じて速く、アセトアルデヒドの少ない成形品を得ることができ、且つ金型汚れが発生しにくい改質されたポリエチレンテレフタレート樹脂の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、かかる事情に鑑み鋭意検討した結果、特定の条件下で製造され、特定の物性値を有する改質ポリエチレンテレフタレート樹脂が上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】即ち、本発明の要旨は、

- a) テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体と、エチレングリコール又はそのエステル形成性誘導体とをエステル化反応させるエステル化工程、
- b) 上記工程a) で得られたエステル化物を重縮合触媒の存在下で溶融重縮合させる液相重縮合工程、
- c) 上記工程b) で得られた重縮合反応物を不活性雰囲気下で180℃以上融点以下の温度で4時間以上加熱する固相重縮合工程、
- d) 上記工程c) で得られた重縮合反応物を60℃以上の水蒸気又は水蒸気含有ガスに30分以上接触させてポリエチレンテレフタレート中に含まれる重縮合触媒を失活させる水蒸気処理工程、
- e) 上記工程a) ないしd) 及びそれ以降の工程の任意の段階で工程生成物にポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂及びポリアミド樹脂から選択された少なくとも一種の樹脂を接触させる結晶化速度制御工程

とを含むことを特徴とする、極限粘度が0.60dl/g以上1.20dl/g以下、アセトアルデヒド含有量が10重量ppm以下、ポリエチレンテレフタレートのオリゴマーの一種である環状三量体の含有量が0.5重量%以下、且つ窒素ガス流通下210℃で10時間の再固相重縮合を行ったときの固有粘度上昇速度が0.0030dl/g・時間以下であるポリエチレンテレフタレート樹脂であって、該ポリエチレンテレフタレートを280℃の成形温度で射出成形して得られた成形板の5mm厚み部分のヘーズが15%以下、且つDSCで測定した成形板の切片の $T_m$ が155℃以上172℃以下である改質ポリエチレンテレフタレート樹脂の製造方法、にある。以下、本発明を詳細に説明する。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】本発明に係るポリエチレンテレフタレート樹脂は、テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体とエチレングリコール又はそのエステル形成性誘導体とを重縮合反応させて得られるが、このポリエチレンテレフタレートには20モル%以下の他のジカルボン酸及び/又は他のグリコールが共重縮合されていてもよい。

【0007】テレフタル酸以外の共重縮合に用いられるジカルボン酸としては、具体的にはフタル酸、イソフタル酸、ナフタリンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸等が挙げられる。

【0008】エチレングリコール以外の共重縮合に用いられるグリコールとしては、具体的にはトリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリ

コール、ドデカメチレングリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサンジメタノール等の脂環族グリコール、ビスフェノール類、ハイドロキノン、2,2-ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン等の芳香族ジオール類等が挙げられる。

【0009】上記したようなテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体と、エチレングリコール又はそのエステル形成性誘導体とを含む原料は、エステル化される。具体的には先ず、テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体と、エチレングリコール又はそのエステル形成性誘導体とを含むスラリーを調製する。

【0010】このようなスラリーには、テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体1モルに対して1.02～2.0モル、好ましくは1.03～1.7モルのエチレングリコール又はそのエステル形成性誘導体が含まれる。このスラリーは、エステル化反応工程に連続的に供給される。

【0011】エステル化反応は、一個又は二個以上のエステル化反応器を直列に連結した装置を用いてエチレングリコールが還流する条件下で、反応によって生成した水を精留塔で系外に除去しながら実施される。エステル化反応を行なう際の反応条件は、複数段で行なう場合は第一段目のエステル化反応の温度が通常240～270℃、好ましくは245～265℃であり、圧力が通常0.05～3kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは0.1～2kg/cm<sup>2</sup>Gであり、また最終段目のエステル化反応の温度が通常250～280℃、好ましくは255～275℃であり、圧力が通常0～1.5kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは0～1.3kg/cm<sup>2</sup>Gである。一段でエステル化反応を行なう場合には前記最終段目と同様の条件が採用される。

【0012】従って、エステル化反応を二段階で実施する場合には、第一段目及び第二段目のエステル化反応条件がそれぞれ上記の範囲であり、三段階以上で実施する場合には、第二段目から最終段の一段目までエステル化反応の反応条件は、上記第一段目の反応条件と最終段目の反応条件の間の条件である。

【0013】例えば、エステル化反応が三段階で実施される場合には、第二段目のエステル化反応の反応温度は通常245～275℃、好ましくは250～270℃であり、圧力は通常0～2kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは0.1～1.5kg/cm<sup>2</sup>Gである。これらのエステル化反応の反応率は、それぞれの段階においては、特に制限はないが、各段階におけるエステル化反応率の上昇と度合が滑らかに分配されることが好ましく、更に最終段目のエステル化反応生成物においては通常90%以上、好ましくは93%以上に達することが望ましい。

【0014】これらのエステル化工程によりエステル化物(低次縮合物)が得られ、このエステル化物の数平均分子量は、通常、500～5000である。このような

エステル化反応はテレフタル酸及びエチレングリコール以外の添加物を添加せずに実施することも可能であり、また後述する重縮合の触媒の共存下に実施することも可能であるが、更にトリエチルアミン、トリ $n$ -ブチルアミン、ベンジルジメチルアミン等の第三級アミン、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラ $n$ -ブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウム等の水酸化第四級アンモニウム及び炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウム等の塩基性化合物を少量添加して実施すると、ポリエチレンテレフタレートの主鎖中のジオキシエチレンテレフタレート成分単位の割合を比較的低水準に保持できるので好ましい。

【0015】次いで得られたエステル化物は、重縮合触媒の存在下に減圧下で、得られるポリエチレンテレフタレートの融点以上の温度に加熱し、この際生成するグリコールを系外に留去させて重縮合する液相重縮合工程に供給される。

【0016】このような液相での重縮合反応は、一段階で行なっても、複数段階に分けて行なってもよい。複数段階で行なう場合、重縮合反応条件は、第一段階目の重縮合の反応温度が、通常、250～290℃、好ましくは260～280℃であり、圧力が、通常、500～20 Torr、好ましくは200～30 Torrであり、また最終段階の重縮合反応の温度が通常265～300℃、好ましくは270～295℃であり、圧力が通常10～0.1 Torr、好ましくは5～0.5 Torrである。

【0017】重縮合反応を二段階で実施する場合には、第一段目及び第二段目の重縮合反応条件はそれぞれ上記の範囲であり、三段階以上で実施する場合には、第二段目から最終段目の一段前までの重縮合反応の反応条件は上記一段目の反応条件と最終段目の反応条件との間の条件である。

【0018】例えば、重縮合反応が三段階で実施される場合には、第二段目の重縮合反応の反応温度は通常260～295℃、好ましくは270～285℃であり、圧力は通常、50～2 Torr、好ましくは40～5 Torrの範囲である。これらの重縮合反応工程の各々において到達される固有粘度(IV)は特に制限はないが、各段階における固有粘度の上昇の度合いが滑らかに分配されることが好ましく、更に最終段目の重縮合反応器から

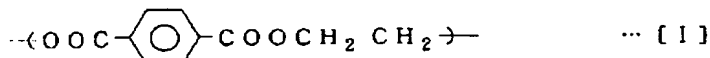
得られるポリエチレンテレフタレートの固有粘度(IV)は通常0.35～0.80 dl/g、好ましくは0.45～0.75 dl/g、更に好ましくは0.55～0.75 dl/gの範囲であることが望ましい。

【0019】上記のような重縮合反応は触媒及び安定剤の存在下に実施されることが好ましい。触媒として二酸化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラ $n$ -ブトキシ等のゲルマニウム化合物、三酸化アンチモン等のアンチモン触媒及びチタニウムテトラブトキサイド等のチタン触媒を用いることができる。これらの触媒の中では、二酸化ゲルマニウム化合物を用いると生成するポリエチレンテレフタレートの色相及び透明性が優れるので好ましい。また、安定剤としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリ $n$ -ブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート等の燐酸エステル類、トリフェニルホスファイト、トリスドデシルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト等の亜リン酸エステル類、メチルアッシュドホスフェート、イソプロピルアッシュドホスフェート、ブチルアッシュドホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート等の酸性リン酸エステル及びリン酸、亜リン酸、ポリリン酸等のリン化合物が用いられる。これらの触媒或いは安定剤の使用割合は、テレフタル酸とエチレングリコールとの混合物の重量に対して、触媒の場合には触媒中の金属の重量として、通常、0.0005～0.2重量%、好ましくは0.001～0.05重量%の範囲であり、また安定剤の場合には、安定剤中のリン原子の重量として通常、0.001～0.1重量%、好ましくは0.002～0.02重量%の範囲である。これらの触媒及び安定剤は、スラリー調製の段階から重縮合反応工程の第一段目の反応器までの任意の段階で供給することができる。

【0020】本発明で用いられるポリエチレンテレフタレートには、上述のようにテレフタル酸以外のジカルボン酸やエチレングリコール以外のジオールが20モル%以下の量で含まれていてもよいが、特に好ましく用いられるポリエチレンテレフタレートは、一般式【I】

【0021】

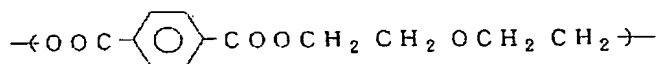
【化1】



【0022】で表わされるエチレンテレフタレート成分単位(a)の含有率が、95.0～99.0モル%の範囲にあり、一般式【II】

【0023】

【化2】



… [11]

【0024】で表わされるジオキシエチレンテレフタレート成分単位(b)の含有率が、1.0～5.0%モルの範囲にあることが望ましい。このようにして、最終重縮合反応器から得られたポリエチレンテレフタレートは、通常、溶融押出成形法によって粒状(チップ状)に成形される。

【0025】このような粒状ポリエチレンテレフタレートは、通常2.0～5.0mm、好ましくは2.2～4.0mmの平均粒径を有することが望ましい。このようにして液相重縮合工程を経た粒状ポリエチレンテレフタレートには、固相重縮合工程が加えられる。

【0026】固相重縮合工程に供給される粒状ポリエチレンテレフタレートは、予め固相重縮合を行なう場合の温度より低い温度に加熱して予備結晶化を行なった後、固相重縮合工程に供給してもよい。

【0027】このような予備結晶化工程は、粒状ポリエチレンテレフタレートを乾燥状態で通常、120～200℃、好ましくは130～180℃の温度に1分～4時間加熱することによって行なってもよく、或いは粒状ポリエチレンテレフタレートを水蒸気雰囲気下又は水蒸気含有不活性ガス雰囲気下或いは水蒸気含有空気雰囲気下で通常、120～200℃の温度に1分以上加熱することによって行なってもよい。

【0028】このような粒状ポリエチレンテレフタレートが供給される固相重縮合工程は、少なくとも一段からなり、重縮合温度が通常190～230℃、好ましくは195～225℃であり、圧力が通常、1kg/cm<sup>2</sup>G～10Torr、好ましくは常圧ないし100Torrの条件下で、窒素ガス、アルゴンガス、炭酸ガス等の不活性ガス雰囲気下で固相重縮合反応が実施される。これらの不活性ガスの中では窒素ガスが好ましい。固相重縮合工程で得られる粒状ポリエチレンテレフタレートは、極限粘度を0.60dl/g以上1.20dl/g以下、アセトアルデヒド含量を10重量ppm以下、環状三量体の含有量を0.5重量%以下になるように固相重縮合反応の温度、時間、不活性ガスの流量、圧力を任意に選択できる。

【0029】このように固相重縮合工程を経て得られた粒状ポリエチレンテレフタレートには、含有されている重縮合触媒を失活させるために、60℃以上の水蒸気又は水蒸気含有ガスに30分以上接触させる水蒸気処理工程か、または40℃以上の水に10分以上浸漬させる水処理工程が加えられる。かくして得られる重縮合触媒が失活した粒状ポリエチレンテレフタレートは、窒素ガス流通下210℃で10時間の再固相重縮合を行なったときの極限粘度上昇速度が0.0030dl/g/時以下で

ある。工業的な水蒸気処理方法は、例えば粒状ポリエチレンテレフタレートの滞留時間を制御するための連続供給及び排出設備を有する塔型装置に、粒状ポリエチレンテレフタレートを一定の滞留時間になるように連続供給排出しつつ、並流又は向流で水蒸気圧及び温度を調節した空気を連続供給し、接触処理する方法が採られている。工業的な水処理方法は、例えば傾斜した底面と温度調節した水を循環する設備を有する水槽中に連続的に粒状ポリエチレンテレフタレートを供給しつつ傾斜底面の最底部に取り付けた気液縁切り用のロータリーバルブで粒状ポリエチレンテレフタレートを連続的に排出しつつ水切りを行う浸漬処理方法が採られる。前記の水蒸気処理工程か、又は水処理工程を加えられた粒状ポリエチレンテレフタレートは、通常、必要に応じて乾燥処理を行う。乾燥方法は、通常用いられるポリエチレンテレフタレートの乾燥処理条件を用いることができ、連続式若しくはバッチ式、減圧下若しくは乾燥ガス流通下に行われる。

【0030】本発明の製造方法において製造される改質ポリエチレンテレフタレート樹脂は、エステル化工程から液相重縮合工程、固相重縮合工程、重縮合触媒を失活させるための水蒸気処理工程又は水処理工程までの工程、及びそれ以降の乾燥工程や気力輸送工程、包装工程等の任意の段階で、結晶化速度制御処理として、該当する工程の生成物にポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂及びポリアミド樹脂から選択された一種以上の樹脂を接触させることにより最終的な目的物となり、該ポリエチレンテレフタレートを280℃の成形温度で射出成形して得られた成形板の5mm厚み部分のヘーズが15%以下、DSCで測定した成形板の切片のTc1が155℃以上172℃以下である。該樹脂の具体的な接触方法は、例えばポリエチレン樹脂のロッドを製品包装前の気力輸送配管内に設置し、輸送中の粒状ポリエチレンテレフタレートに常時接触させる方法。気力輸送配管の一部をポリエチレン樹脂製のパイプとすることにより、輸送中の粒状ポリエチレンテレフタレートに常時接触させる方法。水蒸気処理工程において、用いる水蒸気又は水蒸気含有ガスの導入経路にポリエチレン樹脂製網目構造物を設置し、水蒸気又は水蒸気含有ガスに接触させることにより間接的に粒状ポリエチレンテレフタレートに接触させる方法。水処理工程において、循環水の導入経路にポリエチレン樹脂製網目構造物を設置し、循環水に接触させることにより間接的に粒状ポリエチレンテレフタレートに接触させる方法等を採用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0031】なお、ポリエチレンテレフタレート樹脂の

改質に用いられるポリエチレン樹脂の具体例としては、例えば高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、中密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、極低密度ポリエチレン等が挙げられる。また、ポリプロピレン樹脂の具体例としては、例えばプロピレンの単独重合体の他、ランダム共重合体又はブロック共重合体が挙げられる。この場合の共重合体成分としては、例えばエチレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等が用いられる。

【0032】また、ポリアミド樹脂としては、例えば、 $\gamma$ -ピロラクトム、 $\delta$ -バレロラクトム、 $\epsilon$ -カプロラクトム、エナントラクトム、 $\omega$ -ラウロラクトム等のラクトムの重合体、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等のアミノカルボン酸の重合体、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、2, 2, 4-又は2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、1, 3-又は1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス(p-アミノシクロヘキシルメタン)等の脂環式ジアミン、m-又はp-キシリレンジアミン等の芳香族ジアミン等のジアミン単位と、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸等のジカルボン酸単位との重縮合体、及びこれらの共重合体等が挙げられる。

【0033】具体的には、例えばナイロン-6、ナイロン-6, 6、ナイロン-4, 6、ナイロン-6, 9、ナイロン-6, 10、ナイロン-6, 12、ナイロン-11、ナイロン-12、ナイロン-12, 12、ナイロン-13, 13、ナイロン-13等が挙げられる。この改質のために用いられる前記結晶性熱可塑性樹脂のポリエチレンテレフタレート樹脂への配合割合は、ポリエチレンテレフタレート樹脂との合計量に対して、0.1~100ppbであるのが好ましく、1~50ppbであるのが特に好ましい。

【0034】かくしてテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体と、エチレングリコール又はそのエステル形成性誘導体とをエステル化反応させるエステル化工程、該エステル化工程で得られたエステル化物を重縮合触媒の存在下で加熱熔融する液相重縮合工程、該液相重縮合工程で得られた重縮合反応物を不活性雰囲気下で180℃以上融点以下の温度で4時間以上加熱する固相重縮合工程、該固相重縮合工程で得られた重縮合反応物を60℃以上の水蒸気又は水蒸気含有ガスに30分以上接触させてポリエチレンテレフタレート中に含まれる重縮合触媒を失活させる水蒸気処理工程、これらの各工程及びそれ以降の工程の任意の段階で工程生成物にポリエチレン

樹脂、ポリプロピレン樹脂及びポリアミド樹脂から選択された一種以上の樹脂を接触させる結晶化速度制御工程とを含むことを特徴とする、改質ポリエチレンテレフタレート樹脂の製造方法、又は重縮合触媒を失活させる方法として、水蒸気処理工程の代わりに、固相重縮合工程で得られた重縮合反応物を40℃以上の水に10分以上浸漬させてポリエチレンテレフタレート中に含まれる重縮合触媒を失活させる水処理工程を用いる上記の改質ポリエチレンテレフタレート樹脂の製造方法により、極限粘度が0.60dl/g以上1.20dl/g以下、アセトアルデヒド含有量が10重量ppm以下、ポリエチレンテレフタレートのオリゴマーの一種である環状三量体の含有量が0.5重量%以下、窒素ガス流通下210℃で10時間の再固相重縮合を行ったときの極限粘度上昇速度が0.0030dl/g時間以下であるポリエチレンテレフタレート樹脂であって、該ポリエチレンテレフタレートを280℃の成形温度で射出成形して得られた成形板の5mm厚み部分のヘーズが15%以下、DSCで測定した成形板の切片の $T_{c1}$ が155℃以上172℃以下である改質ポリエチレンテレフタレート樹脂を得ることができる。

【0035】本発明において、極限粘度は、ポリエチレンテレフタレートをフェノール：テトラクロロエタン=1：1重量比の混合溶媒に1g/100mlの温度で溶解し、ウベローデ粘度管で30℃で測定し所定の算出式により求めた。ポリエチレンテレフタレート樹脂中のアセトアルデヒド量は、粒状のチップ、又は成形品を粒状チップサイズに切断した該ポリエチレンテレフタレートを5.0g計量し、10mlの蒸留水と共に内容量50mlのマイクロボンベに窒素シール下封入し、160℃、2時間の加熱抽出を行い、該抽出液をガスクロマトグラフにより分析測定した。

【0036】ポリエチレンテレフタレート樹脂中の環状三量体の量は、試料200mgをクロロホルム/ヘキサフルオロイソプロパノール(容量比3/2)混合液2mlに溶解し、更にクロロホルム20mlを加えて希釈した。これにメタノール10mlを加えて試料を再析出させ、次いで濾過して濾液を得た。この濾液を乾固後、残渣をジメチルホルムアミド25mlに溶解した液について液体クロマトグラフで分析定量した。

【0037】再固相重縮合時の極限粘度上昇速度は、試料の粒状ポリエチレンテレフタレート20gを直径約6cmのアルミカップに取り、タバイ社製イナートオープン「IPH-201」を用いて、窒素ガス30L/分の流通下、160℃で4時間乾燥後、引き続き210℃で10時間の再固相重縮合を行ったときの、再固相重縮合前後の極限粘度差を10で割って求めた。

【0038】成形板のヘーズは、名機製作所社製射出成形機「M-70A」を用いて、シリンダー各部及びノズルヘッドの温度を280℃、スクリー回転数を200



rpm、射出サイクル時間7.3秒、金型冷却水温度10℃に設定して成形した段付き成形板の厚さ5mmの部分を、日本電色社製ヘーズメーター「NDH-300A」を用いて測定した。

【0039】昇温時の結晶化特性の指標である $T_{c1}$ は、セイコー電子社製の示差走査熱量計「DSC220C」を用いて、段付き成形板の3mm厚みの部分からカッターで切り出した切片を試料として測定した。測定条件は、室温から285℃まで20℃/分で昇温し、観察される結晶化発熱ピークのトップ温度を $T_{c1}$ として読みとった。

#### 【0040】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限りこれら実施例に限定されるものではない。

#### 【0041】実施例1

第1、第2の槽型エステル化反応器、第3の槽型及び第4、第5の横型減圧重縮合反応器からなる連続重縮合装置を用いて、以下の通り操作して連続重合を行い、ポリエチレンテレフタレートを製造した。予め27500重量部の反応液が滞留されており、攪拌下260℃で窒素雰囲気下に0.3kg/cm<sup>2</sup>Gの条件下に維持された第1反応器に、毎時4320重量部の高純度テレフタル酸と2500重量部のエチレングリコールの混合スラリー及び0.47重量部の正リン酸を連続的に供給し、第1段目のエステル化反応を行った。この第1段目のエステル化反応においては、毎時820重量部の水と810重量部のエチレングリコールとの混合液を連続的に系外に流出させつつ行った。この、平均滞留時間が5時間になるように制御された第1段目のエステル化反応物は、攪拌下260℃で0.05kg/cm<sup>2</sup>Gの条件下に維持された第2反応器に連続的に導入された。

【0042】この第2反応器においては、毎時0.5重量部の二酸化ゲルマニウムと150重量部のエチレングリコールを連続的に供給しつつ毎時90重量部の水と90重量部のエチレングリコールを系外に連続的に流出させ、エステル化反応を進行させた。この、平均滞留時間が2時間になるように制御された第2段目のエステル化反応物は、攪拌下270℃で25mmHgの条件下に維持された第3反応器に連続的に導入された。この第3反応器においては、毎時30重量部の水と120重量部のエチレングリコールを連続的に系外に流出させつつ第1段目の重縮合反応を行った。この、平均滞留時間が1.5時間になるように制御された第1段目の重縮合反応物は、攪拌下275℃で5mmHgの条件下に維持された第4反応器に連続的に導入された。この第4反応器においては、毎時10重量部の水と50重量部のエチレングリコールを連続的に系外に流出させつつ第2段目の重縮合反応を行った。この、平均滞留時間が1.5時間になるように制御された第2段目の重縮合反応物は、攪拌下

277℃で1mmHg～5mmHgの条件下に維持された第5反応器に連続的に導入された。この第5反応器においては、毎時1重量部の水と10重量部のエチレングリコールを連続的に系外に流出させつつ第3段目の重縮合反応を行った。第3段目の重縮合反応物は平均滞留時間が1.5時間になるように制御され、連続的に反応器外にストランド状で抜き出され、流水で冷却されると共にストランドカッターでチップ状に裁断された。以上の液相重縮合によって得られたポリエチレンテレフタレートの極限粘度は0.58dl/gであった。

【0043】液相重縮合によって得られた上記ポリエチレンテレフタレートに窒素雰囲気下160℃で結晶化処理及び4時間の乾燥を行い、更に固相重縮合に必要な温度まで昇温機で昇温した後、塔型の固相重縮合器に連続的に投入し、窒素雰囲気下205℃で18時間の滞留時間になるように調節して連続的に固相重縮合器から排出しながら固相重縮合を行った。このようにして得られたポリエチレンテレフタレートの極限粘度は0.80dl/g、アセトアルデヒド含有量が5ppm、環状三量体の含有量が0.45重量%であった。

【0044】固相重縮合によって得られた上記ポリエチレンテレフタレートを、日本ポリケム社製の低密度ポリエチレン「UE320」で製作した長さ1m、内径10cmのポリエチレンパイプを部分的に取り付けたSUS304製の配管を通すことによりポリエチレン樹脂に接触させ、SUS304製の缶に回収した。このようにして得られた上記のポリエチレン樹脂に接触させたポリエチレンテレフタレート10kgを、直径約20cm、高さ約50cmの塔状で下部に金網で取り付けられたSUS304製の容器に投入し、下部導入口から、80℃で相対湿度が90%の水蒸気含有空気を毎時100リッターの速度で15時間導入接触させ、水蒸気処理を行った。その後、凝縮付着水と吸湿した水分を除くため、定法による乾燥を行った。

【0045】以上の操作で得られた改質ポリエチレンテレフタレート樹脂の品質は以下の通りであった。即ち、極限粘度が0.80dl/gであり、アセトアルデヒド含有量が5ppmであり、環状三量体の含有量が0.45重量%であり、再固相重縮合時の極限粘度上昇速度0.0028dl/g/時であった。また、280℃で成形して得られた成形板の5mm厚み部分のヘーズは2%であり、切片の $T_{c1}$ は163℃であり、アセトアルデヒド含有量は9ppmであり、環状三量体の含有量は0.46重量%であった。

#### 【0046】実施例2

実施例1と同様の連続溶解重縮合、連続固相重縮合、及びポリエチレン接触処理を行ったポリエチレンテレフタレート10kgを、容量30リッターのSUS304製の容器に投入し、純水をポリエチレンテレフタレートの上面が十分に覆われる高さまで供給した。これを時々攪

排しながら80℃～95℃の温度に5時間保ち、水処理を行った。その後、付着水と吸湿した水分を除くため、定法による乾燥を行った。

【0047】以上の操作で得られた改質ポリエチレンテレフタレート樹脂の品質は以下の通りであった。即ち、極限粘度が0.79dl/gであり、アセトアルデヒド含有量が5ppmであり、環状三量体の含有量が0.45重量%であり、再固相重縮合時の極限粘度上昇速度は0.0027dl/g/時であった。また、280℃で成形して得られた成形板の5mm厚み部分のヘーズは3%であり、切片の $T_{cl}$ は164℃であり、アセトアルデヒド含有量は8ppmであり、環状三量体の含有量は0.46重量%であった。

#### 【0048】比較例1

実施例1と同様の連続熔融重縮合、連続固相重縮合を行い、ポリエチレン接触処理を行うことなく実施例1と同様の水蒸気処理を行って得たポリエチレンテレフタレートの品質は以下の通りであった。即ち、極限粘度が0.80dl/gであり、アセトアルデヒド含有率が5ppmであり、環状三量体の含有量が0.45重量%であり、再固相重縮合時の極限粘度上昇速度は0.0028dl/g/時であった。また、280℃で成形して得られた成形板の5mm厚み部分のヘーズは2%であり、切片の $T_{cl}$ は176℃であり、アセトアルデヒド含有量は9ppmであり、環状三量体の含有量は0.46重量%であった。

#### 【0049】比較例2

実施例1と同様の連続熔融重縮合、連続固相重縮合及びポリエチレン接触処理を行ったポリエチレンテレフタレートの品質は以下の通りであった。即ち、極限粘度が0.80dl/gであり、アセトアルデヒド含有率が5ppmであり、環状三量体の含有量が0.45重量%であり、再固相重縮合時の極限粘度上昇速度は0.0087dl/g/時であった。また、280℃で成形して得られた成形板の5mm厚み部分のヘーズは2%であり、切片の $T_{cl}$ は164℃であり、アセトアルデヒド含有量は17ppmであり、環状三量体の含有量は0.60重量%であった。

#### 【0050】実施例3

実施例1と同様の連続熔融重縮合、連続固相重縮合を行い、得られたポリエチレンテレフタレートと、ポリエチレン接触処理の代わりに日本ポリムケ社製のポリプロピレン「FD30」で製作したポリプロピレンパイプを部

分的に取り付けたSUS304製の配管を通すことによりポリプロピレン樹脂に接触させ、次いで、実施例1と同様の水蒸気処理を行ったポリエチレンテレフタレートの品質は以下の通りであった。即ち、極限粘度が0.80dl/gであり、アセトアルデヒド含有量が5ppmであり、環状三量体の含有量が0.45重量%であり、再固相重縮合時の極限粘度上昇速度は0.0028dl/g/時であった。また、280℃で成形して得られた成形板の5mm厚み部分のヘーズは2%であり、切片の $T_{cl}$ は165℃であり、アセトアルデヒド含有量は9ppmであり、環状三量体の含有量は0.46重量%であった。

#### 【0051】実施例4

実施例1と同様の連続熔融重縮合、連続固相重縮合を行い、得られたポリエチレンテレフタレートと、ポリエチレン接触処理の代わりに三菱エンジニアリングプラスチック社製のポリアミド樹脂「ノバミッド1030」で製作したポリアミド製パイプを部分的に取り付けたSUS304製の配管を通すことによりポリアミド樹脂に接触させ、次いで、実施例1と同様の水蒸気処理を行ったポリエチレンテレフタレートの品質は以下の通りであった。即ち、極限粘度が0.80dl/gであり、アセトアルデヒド含有量が5ppmであり、環状三量体の含有量が0.45重量%であり、再固相重縮合時の極限粘度上昇速度は0.0028dl/g/時であった。また、280℃で成形して得られた成形品の5mm厚み部分のヘーズは2%であり、切片の $T_{cl}$ は165℃であり、アセトアルデヒド含有量は9ppmであり、環状三量体の含有量は0.46重量%であった。

#### 【0052】

【発明の効果】本発明の方法により製造された改質ポリエチレンテレフタレート樹脂は、熔融成形時に生成する環状三量体を代表とするオリゴマー類の量が少なく、しかも成形時に該樹脂中に含まれる環状三量体を代表とするオリゴマー類の総量が少ないため、熔融成形時や成形品の延伸熱固定時等に金型汚れが発生しにくい。また、熔融成形時に発生するアセトアルデヒドの量が少なく、しかも成形時に該樹脂中に含まれるアセトアルデヒドの量が少ないため、例えば成形ボトル中に充填した飲料等への臭い、味への悪影響が少ない。また、ヘーズの低い透明性に優れた成形品を得ることができ、且つ該成形品を加熱結晶化するときの結晶化速度が速く、生産性が高い。